

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001)

PCT

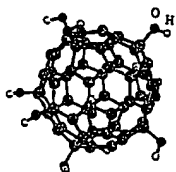
(10) 国際公開番号  
WO 01/06519 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 1/06, H01M 8/02 (71) 出願人: ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04864 (72) 発明者: 日隈弘一郎 (HINOKUMA, Koichiro). 阿多誠文 (ATA, Masafumi). ピーツアック ビヨルン (PIET-ZAK, Bjoern). ロスト コンスタンス (ROST, Constance); 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 19 日 (19.07.2000) (74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/204038 1999 年 7 月 19 日 (19.07.1999) JP  
特願2000/058116 2000 年 3 月 3 日 (03.03.2000) JP  
特願2000/157509 2000 年 5 月 29 日 (29.05.2000) JP

[続葉有]

(54) Title: PROTON CONDUCTING MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: プロトン伝導体及びその製造方法、並びにこれを用いた電気化学デバイス



(57) Abstract: A proton conducting material which comprises a base material comprising a carbonaceous material having carbon as a main component and, introduced into the base material, a group capable of dissociating a proton. In the proton conducting material, a proton moves via the group capable of dissociating a proton, and the conductivity for anion is greater than that for an electron. As the carbonaceous material, use is made of a carbon cluster such as a fullerene and a tubular carbon (so-called carbon nano-tube), a carbonaceous material having a diamond structure and the like.

(57) 要約:



炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるプロトン伝導体である。このプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトンが移動する。また、このプロトン伝導体は、イオン伝導性が電子伝導性よりも大である。母体となる炭素質材料には、フラーレンやチューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）等の炭素クラスターや、ダイヤモンド構造を有する炭素質材料等が用いられる。



DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

プロトン伝導体及びその製造方法、並びにこれを用いた電気化学デバイス

## 技 術 分 野

本発明は、プロトン ( $H^+$ ) 伝導体及びその製造方法、並びに電気化学デバイスに関するものである。

## 背 景 技 術

近年、例えば自動車駆動用の高分子固体電解質型の燃料電池として、パーフルオロスルホン酸樹脂（例えばデュボン社製、商品名 Nafion(R)等）のようなプロトン（水素イオン）伝導性の高分子材料を用いたものが知られている。

また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29 H_2O$ や $Sb_2O_5 \cdot 5.4 H_2O$ など、多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も知られている。

これらの高分子材料や水和化合物は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。

即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン ( $H_3O^+$ ) を生成し、このオキソニウムイオン

の形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

一方、最近になって、これらとは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も開発されている。

即ち、YbをドーブしたSrCeO<sub>3</sub>などのペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくても、プロトン伝導性を有することが見出された。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導され则认为られている。

しかしながら、この伝導性のプロトンは、初めから複合金属酸化物中に存在しているわけではなく、ペロブスカイト構造が周囲の雰囲気ガス中に含まれている水蒸気と接触した際、その高温の水分子が、ドーブによりペロブスカイト構造中に形成されていた酸素欠陥部と反応し、この反応により初めてプロトンが発生するものと考えられる。

ところで、上述した各種のプロトン伝導体は次のような問題点が指摘されている。

まず、前記パーフルオロスルホン酸樹脂などのマトリックス材料では、プロトンの伝導性を高く維持するために、使用中、継続的に十分な湿潤状態に置かれることが必要である。

したがって、燃料電池等のシステムの構成には、加湿装置や各種の付随装置が要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコストアップが避けられない。

さらに、作動温度も、マトリックスに含まれる水分の凍結や沸騰

を防ぐため、温度範囲が広くないという問題がある。

また、ペロブスカイト構造をもつ前記複合金属酸化物の場合、意味のあるプロトンの伝導が行われるためには、作動温度を500℃以上という高温に維持することが必要である。

このように、従来のプロトン伝導体は、湿分を補給したり、水蒸気を必要とするなど、雰囲気に対する依存性が高く、しかも作動温度が高過ぎるか又はその範囲が狭いという問題点があった。

## 発 明 の 開 示

本発明の第1の目的は、常温を含む広い温度域で用いることができ、移動媒体であるとないとを問わず水分を必要としないという、雰囲気依存性の小さなプロトン伝導体及びその製造方法、ならびに電気化学デバイスを提供することにある。

本発明の第2の目的は、上記の性能を保持しながら、更に成膜性を付与することによって、強度を高め、ガス透過防止能を備えたプロトン伝導性薄膜として用いることのできる、プロトン伝導体及びその製造方法、ならびに電気化学デバイスを提供することにある。

即ち、本発明のプロトン伝導体は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されていることを特徴とするものである。

また、本発明の製造方法は、炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入することを特徴とするものである。

さらに、本発明の電気化学デバイスは、第1極と、第2極と、これら両極間に挟持されたプロトン伝導体からなり、前記プロトン伝

導体が、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるプロトン伝導体を含むことを特徴とするものである。

本発明のプロトン伝導体は、プロトン解離能のある炭素質材料を主成分として含有するので、乾燥状態でもプロトンが解離し易く、しかもこのプロトンは常温を含む広い温度域（少なくとも約 160℃～-40℃の範囲）にわたって高伝導性を発揮することが可能である。但し、本発明のプロトン伝導体は、乾燥状態で十分なプロトン伝導性を示すが、水分が存在していても差支えない（この水分は外部から浸入したものでもよい）。

また、本発明の電気化学デバイスは、第1極と、第2極との間にマトリックスとして上記プロトン伝導体を挟持させるので、これまでのたとえば水分を移動媒体とする燃料電池と異なって、加湿装置等は不要となり、システムの小型化、簡易化を実現することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1A及び図1Bは、本発明を適用したフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

図2A乃至図2Cは、プロトン解離性の基が導入されたフラーレン誘導体の例を示す模式図である。

図3A及び図3Bは、フラーレン分子のみの構造図である。

図4は、本発明のプロトン伝導体において母体となるカーボンクラスターの種々の例を示す模式図である。

図 5 は、カーボンクラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

図 6 は、カーボンクラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

図 7 は、カーボンクラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

図 8 は、本発明のプロトン伝導体の一例を示す模式図である。

図 9 は、燃料電池の概略構成図である。

図 10 は、空気電池の概略構成図である。

図 11 は、電気化学デバイスの一例を示す概略構成図である。

図 12 は、電気化学デバイスの他の例を示す概略構成図である。

図 13 A 及び図 13 B は、本発明のプロトン伝導体の原料（基材）であるチューブ状炭素質の構成図である。

図 14 は、本発明に用いるチューブ状炭素質誘導体の構造図である。

図 15 は、チューブ状炭素質誘導体の模式図である。

図 16 は、本発明に用いる別のチューブ状炭素質誘導体の模式図である。

図 17 A 及び図 17 B は、本発明の実施例に用いたペレットの電気的な等価回路を比較して示す図である。

図 18 は、ペレットの複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

図 19 は、ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

図 20 は、本発明の実施例 1 のフラーレン誘導体を用いた燃料電池の発電テスト結果を示す図である。

図 21 は、本発明の実施例 4 に用いたペレットの複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

図 22 は、ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

図 23 は、本発明の実施例 8 において炭素電極のアーク放電法によって製造された炭素粉末の TOF-MS スペクトル図である。

図 24 は、チューブ状炭素質を用いた一実施例のフィルムにおける複素インピーダンスの測定結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を適用したプロトン伝導体及びその製造方法について説明し、さらには、このプロトン伝導体を用いた電気化学デバイスについて説明する。

本発明のプロトン伝導体は、基本的には、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるものである。ここで、本明細書においては、「プロトン ( $H^+$ ) の解離」とは、「電離によりプロトンが官能基から離れること」を意味し、「プロトン解離性の基」とは、「プロトンが電離により離脱し得る官能基」であることを意味する。

かかるプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトンが移動し、イオン伝導性が発現される。

母体となる炭素質材料には、炭素を主成分とするものであれば任



意の材料を使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後、イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることが必要である。

ここで、母体となる炭素質材料としては、具体的には、炭素原子の集合体である炭素クラスターや、ダイヤモンド構造を含む炭素質材料等を挙げることができる。

炭素クラスターには、種々のものがあり、フラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、チューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）等が好適である。

勿論、これらに限らず、上記要件（プロトン解離性の基を導入した後、イオン伝導性が電子伝導性よりも大である。）ものであれば如何なるものであってもよい。

そこで、以下、代表的な炭素質材料への本発明の適用例について説明する。

先ず、上記炭素質材料としてフラーレンを用いた例について説明する。

プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常はC36、C60（図3（A）参照）、C70（図3（B）参照）、C76、C78、C80、C82、C84などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が好ましく用いられる。

これらのフラーレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された（Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. Nature 1985.318,162.）。

実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極のアーク放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

本発明者はこのフラーレン分子の誘導体につき、そのプロトン伝導性を種々検討した結果、フラーレンの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化フラーレンは、乾燥状態でも、常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や、沸点を超えた温度範囲（少なくとも160℃～-40℃）で高いプロトン伝導性を示すことを見出すことができた。そして、このプロトン伝導性は水酸基に替えて硫酸水素エステル基-OSO<sub>3</sub>Hをフラーレンの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

さらに詳述すると、ポリ水酸化フラーレンは、図1に示す如く、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール (Fullerenol)」と呼ばれている。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。フラレノールは1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された (Chiang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Hsu, C.S.; Chowdhury, S.K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc, Chem. Commun.1992,1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

本発明者は、そうしたフラレノールを図2 (A) に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子 (図中、○はフラーレン分子を示す。) の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特

性（換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からのH<sup>+</sup>の解離性）を発揮することを初めて知見することができた。

本発明の目的は、フラレノール以外にたとえば複数の-O-S-O<sub>3</sub>H基をもつフラーレンの凝集体をプロトン伝導体として用いることによっても達成される。OH基がO-S-O<sub>3</sub>H基と置き換わった図2

(B)に示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang, L. Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994,59,3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、一つの分子内にO-S-O<sub>3</sub>H基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数、もたせることも可能である。

上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクまたはフラーレン誘導体の集合体として示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基やO-S-O<sub>3</sub>H基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。

本発明のプロトン伝導体においては、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基およびO-S-O<sub>3</sub>H基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体を実効的な伝導率を発現する理由である。

また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンはとく

に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い $\text{OSO}_3\text{H}$ 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。プロトンの伝導は、導入された基を介したものが大きく寄与しているものと考えられるが、フラーレン誘導体の場合には、フラーレン分子の求電子性の性質により、外郭を経由した伝導も含まれる可能性があると思われる。これが、本発明のプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示すもう一つの理由である。

かかるプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また比較的清浄で、プロトン伝導特性に悪影響を与えるような汚染物質も含まれていない。さらに、フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的または上記の他の観点からみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

更に本発明者の検討によれば、プロトン解離性の基は、前述した水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に限定する必要はない。

即ち、この解離性の基は式 $-\text{XH}$ で表わされ、 $\text{X}$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式 $-\text{OH}$ 又は $-\text{YOH}$ で表わされ、 $\text{Y}$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 以外に $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_3$ のいずれかが好ましい。

更に、フラーレン分子を構成する炭素原子に、前記プロトン解離性の基とともに、電子吸引基、たとえば、ニトロ基、カルボニル基、

カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などが導入されていることが好ましい。図2（C）に、 $-OH$ の外にZを導入したフラーレン分子を示す。このZは、具体的には、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-COOR$ 、 $-CHO$ 、 $-COR$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3CF_3$ などである（ここでRはアルキル基を表わす）。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、上記プロトン解離性の基からプロトンが解離し、これらの官能基を介して移動し易くなる。

但し、フラーレン分子に導入する前記プロトン解離性の基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、フラーレンの $\pi$ 電子性を残し、有効な電子吸引性を出すためには、上記基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以下が好ましい。

上記フラーレン誘導体を合成するには、後述の実施例に明らかなように、前記フラーレン分子の粉末に対し、たとえば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせて施すことにより、フラーレン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

本発明では、こうして得られたフラーレン誘導体の粉末を所望の形状、たとえばペレットや薄膜に加圧成形又は濾過による成形を行うことができる。この際、バインダーは不必要であり、成形体は実質的にフラーレン誘導体からなっており、このことは、プロトンの伝導性を高める上でも、プロトン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。

本発明のプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに好適に使

用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に上記プロトン伝導体を好ましく適用することができる。

更に具体的に言うと、第1極及び／又は第2極が、ガス電極である電気化学デバイスとか、第1極及び／又は第2極に活物質性電極を用いる電気化学デバイスなどに対し、本発明のプロトン伝導体を好ましく適用することが可能である。

以下、上記プロトン伝導体を燃料電池に適用した例について説明する。

その燃料電池のプロトン伝導のメカニズムは図8の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極（たとえば水素極）2と第2極（たとえば酸素極）3との間に挟持され、解離したプロトン（ $H^+$ ）は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

図9には、本発明のプロトン伝導体を用いた一具体例の燃料電池を示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互に対向する、端子8及び9付きの負極（燃料極又は水素極）2及び正極（酸素極）3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（ $H_2$ ）14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素（空気）19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部 1 でプロトンが解離しつつ、負極 2 側から供給されるプロトンが正極 3 側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、水を供給する加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

次に、本発明の他の形態を説明する。先の例と異なる点は、前記フラーレン誘導体を高分子材料と併用することにより、他の構成やプロトン伝導機構の基本的な作用は同じである。

本例のプロトン伝導体は、前記フラーレン誘導体（フラーレンを構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入したもの）と高分子材料とを含有している。

この高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーから 1 種又は 2 種以上が用いられ、その配合量は、通常、50 重量%以下に抑える。50 重量%を越えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

このような構成のプロトン伝導体も、フラーレン誘導体を含有するので、前記プロトン伝導体とほぼ同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、既述したフラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度の大きい、ガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常 300  $\mu\text{m}$  以下）として用いることができる。

前記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応等による）せず、成膜性を有するもの

なら、特に限定はしない。しかし、通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどからなる群より選ばれた1種又は2種以上があり、これらは次に述べる理由からも、本発明にとって特に好ましい高分子材料である。

まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100 $\mu$ mから1 $\mu$ mまでと薄くできる。

また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、よりすぐれたガス透過防止能を有する、プロトン伝導性の薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～15重量%の範囲とするのがよい。

ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

かかるプロトン伝導体の薄膜を得るには、押出し成形を始め、加圧成形、濾過、塗布等の公知の成膜手段を用いればよい。

本例のプロトン伝導体も、既述したプロトン伝導体と同様の電気化学デバイスに好ましく適用することができる。

すなわち、第1極と第2極との間に第1のプロトン伝導体に替えて第2のプロトン伝導体を挟持させることを除いて、他の構成は第1のプロトン伝導体を適用した電気化学デバイスと共通させてよい。



たとえば、図10に示す空気電池は、薄膜状のプロトン伝導体20を中にして水素極21と空気極22とが対向配置され、これらの外側を、テフロン板24aと、多数の孔25を設けたテフロン板24bとで挟み込み、全体をボルト26a、26b及びナット27a、27bにより固定したもので、各極から外部に水素極リード28a、空気極リード28bが取出されている。

また、図11に示す電気化学デバイスは、内面に負極活物質層30を設けた負極31と、外面にガス透過支持体32を設けた正極33（ガス電極）との間に、プロトン伝導体34が挟持された構造を有しており、このプロトン伝導体34に上記のプロトン伝導体を用いられる。なお、負極活物質30には、水素吸蔵合金、又はフラーレンなどのカーボン材料に水素吸蔵合金を担持させたものが好ましく、ガス透過支持体32には、たとえば多孔性のカーボンペーパーなどが用いられ、正極33は、たとえば白金をカーボン粉末に担持させた材料をペースト状に塗布、形成するのが好ましい。なお、負極31の外端と正極33の外端との隙間は、ガスケット35により塞がれている。この電気化学デバイスでは、正極33側に水分を存在させて、充電を行うことができる。

また、図12に示す電気化学デバイスは、内面に負極活物質層37を設けた負極38と、内面に正極活物質層39を設けた正極40との間に、薄膜状のプロトン伝導体41を挟持させた構造を有し、正極活物質39としては、たとえば水酸化ニッケルを主成分とするものが用いられる。なお、この電気化学デバイスも負極38の外端と正極40の外端との隙間は、ガスケット42によって塞がれている。

上述したいずれの電気化学デバイスも、同様のメカニズムでプロトン伝導効果を発揮することができる。しかもプロトン伝導体は、フラーレン誘導体を成膜性のある高分子材料と併用すれば、強度の向上した、さらにはガス透過性の小さな薄膜の形で使用することができ、良好なプロトン伝導性を発揮することが可能である。

次に、本発明のさらに他の例について説明する。この第3の例が、第1及び第2の例と異なる点は、プロトン伝導体の構成に炭素クラスター誘導体を主成分として用いることにあり、他の構成やプロトン伝導機構の基本的な作用は同じである。

即ち、本例のプロトン伝導体は、炭素クラスターを母体とする炭素クラスター誘導体（炭素クラスターを構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入したもの）を主成分として含有している。

本発明者の検討によれば、炭素質に良好なプロトン伝導性を付与するためには、炭素質にできるだけ大量のプロトン伝導パス（移動サイト又はチャネル）を形成する必要がある。そのため、好ましくはできるだけ小さな炭素クラスターを用いて、その外側に2以上のプロトン解離性の置換基を導入すれば、バルク全体として良好なプロトン伝導性が発揮されることを見いだすことができた。しかし、そうすると、固体状のプロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、炭素クラスターは外の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることはなく（即ち、化学的に変化しにくい）、膜構造を維持することができる。

このような構成のプロトン伝導体も、乾燥状態で、前記本発明の第1及び第2のプロトン伝導体と類似した高いプロトン伝導性を発

揮することができる。

本発明の上記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、「炭素を主成分とするクラスター」とは、炭素原子が、炭素－炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。ただし、必ずしも100%炭素クラスターのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。この集合体を図面で説明すると（但し、水酸基等のプロトン解離性の基は図示省略）、図4～図7に示すとおりであり、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

まず、図4に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図5に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子がSP<sup>3</sup>結合していると、図6に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

大部分の炭素原子がSP<sup>2</sup>結合しているクラスターは、グラファイトの平面構造を持つか、あるいはフラーレンやナノチューブの全体又は一部の構造を有する。このうち、グラファイトの構造を有す

るものは、電子伝導性が比較的高いものが多いため、プロトン伝導体の母体としては好ましくはないが、その伝導性が伝導体全体としてイオン伝導性を下回ればよい。

それに対し、フラーレンやナノチューブのS P 2結合は、一部にS P 3結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

図7は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

本発明においては、前記炭素クラスターを構成する炭素原子に、上述したプロトン解離性の基を導入することが必要である。また、更に上述した電子吸引基を導入することが好ましい。このプロトン解離性の基の導入手段としては、下記のような製造方法が好ましい。

すなわち、まず炭素系電極のアーク放電によってカーボン粉末からなる炭素クラスターを製造し、続いてこの炭素クラスターを酸処理するか（硫酸などを用いる）、更に加水分解等の処理を行うか、または更にスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行うことによって、目的生成物である炭素クラスター誘導体を容易に得ることができる。

この炭素クラスター誘導体はそのまま、バインダーなしで膜状やペレットなどの形状に加圧成形することができる。本発明のプロトン伝導体において、炭素クラスターの誘導体の母体となる炭素クラスターは長軸の長さが100nm以下のもの、とくに100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記基の数は2以上が好ましい。

さらに前記炭素クラスターとして、フラーレン構造体（フラーレンなど）又は少なくとも一部に開放端をもつ構造体が好ましい。こ

のような欠陥構造のフラーレンは、フラーレンの反応性をもつと同時に、加えて欠陥部すなわち開放部は更に高い反応性を持つ。したがって、酸処理等によって酸（プロトン）解離性の置換基導入が促進され、より高い置換基導入率が得られ、高いプロトン伝導性が得られる。また、フラーレンに比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

なお、本例においても、母体の炭素クラスターに導入する基の種類及び電子吸引基の種類などは既述したものと共通している。

また、用途面においても、本例のプロトン伝導体は、燃料電池を始めとする各種電気化学デバイスに好適に使用できるものであり、プロトン伝導体以外の機器構成は先の電気化学デバイスと基本的に同じである。この電気化学デバイスにおいても、プロトン伝導体は燃料電池等でも良好なプロトン伝導率を発揮することができるから、水や水蒸気といったプロトンの移動媒体を供給する加湿装置は不要であり、システムの簡略化、軽量化を図ることが可能である。

次に、炭素質材料としてチューブ状炭素質を用いた例について説明する。

プロトン伝導体の母材もしくは原料として用いられるチューブ状炭素質としては、直径がおおよそ数ナノメートル以下、代表的には1から2ナノメートルのカーボンナノチューブ（CNT）と呼ばれるものと、直径が数ナノメートル以上、巨大なものでは直径が1ミクロンにも達するカーボンナノファイバー（CNF）と呼ばれるものがある。また特にCNTには、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）と、2つ以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ（M

WCNT)の2種類が知られている。これらの分子模型図を図13に示す。いずれも本発明に言うチューブ状炭素質に該当する代表例であり、本発明ではそれらに限定する必要はない。

本発明では、これらのチューブ状炭素質の構成炭素原子にさらにプロトン解離性の基を導入して、チューブ状炭素質誘導体とすることが必要である。図14及び図15は水酸基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を示し、図16は $\text{OSO}_3\text{H}$ 基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を示す。

このチューブ状炭素質誘導体を製造するには、ハロゲン化チューブ状炭素質(チューブ状炭素質をハロゲン化処理して得られるもの)を原料とし、これを酸処理、たとえば硫酸や硝酸などで処理するか( $\text{OSO}_3\text{H}$ 基の導入の場合)、あるいは加水分解するとよい( $\text{OH}$ 基の導入の場合)。更にこの加水分解の後に酸処理を行なって、基を $-\text{OSO}_3\text{H}$ などの基に置換してもよい。また、ハロゲン化しないチューブ状炭素質をそのまま原料に用いるときは、これを酸処理、たとえば硫酸や硝酸などを用いて処理するとよい( $\text{OSO}_3\text{H}$ 基の導入の場合)。なお、前記ハロゲンの種類は限定しなくてもよいが、そのうちのフッ素などは実用的観点から好ましい。

以上は湿式化学法に基づくチューブ状炭素質誘導体の製造方法であるが、この他にもプラズマを用いる乾式製造法と言うべき手法も有効である。これはハロゲン化チューブ状炭素質をたとえば酸素ガス中にてプラズマ処理し、次いで水素ガス中にてプラズマ処理するもので( $\text{OH}$ 基の導入の場合)、この手法も、チューブ状炭素質にプロトン解離性の基を効果的に導入することができる。

ただし、以上はチューブ状炭素質誘導体の好ましい製法を説明し

たに過ぎず、本発明ではそれに限定する必要はない。

本発明者はこのチューブ状炭素質誘導体のプロトン伝導性につき種々検討を加えた結果、チューブ状炭素質の構成炭素に水酸基を導入して得られるチューブ状炭素質誘導体、たとえばSWCNTの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化SWCNTは、乾燥状態でも、常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や沸点を超えた温度範囲（少なくとも160℃～40℃）で高いプロトン伝導性を示すことを見出すことができた。そして、このプロトン伝導性は水酸基に替えて硫酸水素エステル基をSWCNTの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

さらに詳述すると、ポリ水酸化SWCNTは、図14に示す如く、SWCNTに複数の水酸基を付加した構造を持つものの総称である。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。本発明者は、そうしたポリ水酸化SWCNTを図15に概略図示するように、分子内および近接し合った分子間に水酸基同士の相互作用が生じるように凝集体としたところ、マクロな集合体として高いプロトン伝導特性（換言すれば、SWCNT分子のフェノール性水酸基からのH<sup>+</sup>の解離性）が生じることを初めて知見することができた。

また、本発明の目的は複数の-O-SO<sub>3</sub>H基を持つチューブ状炭素質誘導体、たとえば複数の-O-SO<sub>3</sub>H基をもつSWCNTの凝集体を主たる構成とするプロトン伝導体によっても達成される。OH基がO-SO<sub>3</sub>H基と置き換わった硫酸水素エステル化SWCNTには、図16に示すようにO-SO<sub>3</sub>H基のみを含むものもあるし、一つの分子内に複数の水酸基と複数のO-SO<sub>3</sub>H基を同時にもつようなものも

可能である。

上述したチューブ状炭素質誘導体を凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素やプロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気による制約はない。

このような効果が発現するのは、既述したようにチューブ状炭素質の独特の構造から、分子中にかなり多くの水酸基および $\text{OSO}_3\text{H}$ 基等を導入することができるからで、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体を実効的な伝導率を有する大きな理由である。

本発明のプロトン伝導体は、その殆どが炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難しく、また汚染物質も含まれていない。また、その母材となるチューブ状炭素質もたとえば炭化水素の接触熱分解法で安価に製造することができ、資源的、環境的、経済的にみて特に好ましい炭素系材料であると考えられる (Carbon Vol.36, No.11, pp1603.1612, 1998)。

更に、プロトン解離性に関する本発明者の研究によれば、前出の例と同様に、プロトン解離性の基は、好ましいプロトン伝導性を付与するものであれば、前述した水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に限定する必要はないのである。

即ち、この解離性の基は式 $-\text{XH}$ で表わされ、 $\text{X}$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式 $-\text{OH}$ 又は $-\text{YOH}$ で表わされ、 $\text{Y}$ は2価の結合手を有する任



意の原子もしくは原子団であればよい。

具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 以外に $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_3$ のいずれかが好ましい。

また、これらの誘導体に導入するプロトン解離性の基の配置についても、前出の例と同様のことが適用される。

更に、本発明では、チューブ状炭素質を構成する炭素原子に、前記プロトン解離性の基とともに、電子吸引基、たとえば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などが導入されていることが好ましい。たとえばSWCNTには、 $OH$ 基等のプロトン解離性の基の他に、たとえば $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-COOR$ 、 $-CHO$ 、 $-COR$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3CF_3$ （ここに $R$ はアルキル基を表わす）などを導入できる。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、プロトン解離性の基からプロトンが解離し、これらのプロトン解離性の基を介して移動し易くなる。

但し、本発明ではチューブ状炭素質に導入するプロトン解離性の基の数は、一般的にはチューブ状炭素質を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、事情によっては、基数に条件を設けた方がよい場合がある。たとえば、SWCNTが電子伝導性を持つ場合には、その電子伝導性がイオン伝導性を下回るようになる程度の基数を必要とする。この場合は炭素原子10個に対して1個以上とするのが好ましい。

本例のプロトン伝導体は、前記チューブ状炭素質誘導体を主成分

とするものであり、プロトンの伝導性を阻害しないもの、あるいはそれを高めるものならなお更のこと、これらが他の成分として含まれていてもよい。このうち特に好ましい他の成分として、先のプロトン解離性を有する基を導入したフラーレン誘導体（図1（A）または（B））を挙げることができる。

前記チューブ状炭素質の利点として、そのチューブの径に比べて軸方向が非常に長いこと、またそれぞれの構造体同士が複雑に絡んだ形態が取れることは先に述べた。この利点のため、電気化学デバイスに適用する際には、球状分子であるフラーレン誘導体を凝集させる場合よりも、より強固で安定なフィルムを形成することが可能となる。ただし、プロトン解離性の基を導入する反応はフラーレンの方がより行いやすく、高い伝導性が得られ易いという特徴を持つため、用途によってこの二つ材料を使い分けることが好ましいと考える。

その点、この二つの材料からなる複合体を得るために、プロトン解離性の基を導入したチューブ状炭素質誘導体と、プロトン解離性の基を導入したフラーレン誘導体とを組み合わせ用いれば、さらに優れた機能を発揮させることも可能となる。

本発明では、燃料電池等の電気化学デバイスに適用するため、前記チューブ状炭素質誘導体をフィルム化することが好ましい。

この目的は、通常の出し成型によっても達成できるが、それより更に好ましい方法は、チューブ状炭素質誘導体を液体に分散せしめ、ろ過プロセスによりフィルム化することである。この液体としては、一般に水などの溶媒が用いられるが、チューブ状炭素質誘導体を分散できるものなら、特に限定されない。

この分散液をろ過すると、フィルター上にフィルム状に堆積したチューブ状炭素質誘導体を得ることができる。このフィルムはバインダーを含まず互いに複雑に絡み合ったチューブ状炭素質誘導体で構成され、強度が非常に大であるので、フィルター上から容易に剥がし取ることができる。

この場合、前記フラーレン誘導体も前記液体中に前記チューブ状炭素質誘導体とともに分散させておけば、前述したようなプロトン伝導性のチューブ状炭素質誘導体とフラーレン誘導体とからなる、バインダーを含まない複合体膜を容易に形成することが可能である。

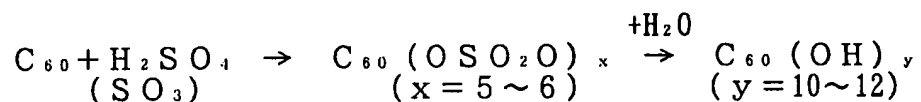
本例のプロトン伝導体も、たとえば燃料電池に適用することが特に好ましい。燃料電池の構成は、先の例と同様、図9に示す通りである。

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### <実施例1のポリ水酸化フラーレンの合成>

この合成は、文献 (Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J.Org.Chem.1994, 59, 3960) を参考にしておこなった。C<sub>70</sub>を約15%含むC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気中で60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄したあと、40℃にて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を60mlのイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物

をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $C_{60}(OH)_{12}$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えば $C_{60}$ について次のように表わすことができる。



#### <実施例1のポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造>

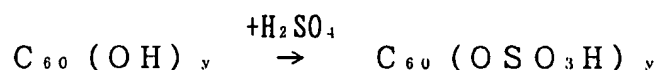
次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例1のペレットとする。

#### <実施例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成>

これも同様に、前記の文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40℃

にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のF T - I R測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののI Rスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルと確認できた。

上記の反応は、例えば $C_{60}(OH)_y$ について次のように表わすことができる(以下、同様)。



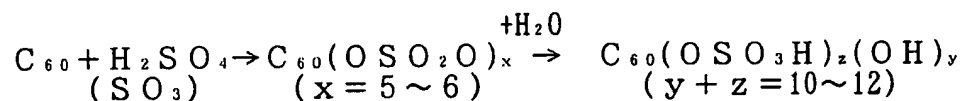
<実施例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造>

このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例2のペレットとする。

<実施例3のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル(部分エステル化)の合成>

$C_{70}$ を約15%含む $C_{60}/C_{70}$ フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエー

テルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基とOSO<sub>3</sub>H基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。この反応は、例えばC<sub>60</sub>について次のように表わすことができる（以下、同様）。



#### <実施例3のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造>

一部が硫酸水素エステル化されたこのポリ水酸化フラーレンの粉末80mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例3のペレットとする。

#### <比較例1のフラーレン凝集ペレットの製造>

比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレンの粉末90mgをとり、直径16mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘

ならず、成形性に比較的すぐれており、割合容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを比較例1のペレットとする。

#### 実施例1～3および比較例1のペレットのプロトン伝導率の測定

実施例1～3、および比較例1のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径15mmのアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに7MHzから0.01Hzまでの交流電圧（振幅0.1V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

インピーダンス測定に関し、上記の実施例1～3のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部1は、電気的には、図17

(A)に示すような等価回路を構成しており、抵抗4と容量5の並列回路で表されるプロトン伝導部1も含めて、第1極2と第2極3との間にそれぞれ容量6と6'とを形成している。なお、容量5はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗4はプロトンの動き難さのパラメータを表す。

ここで、測定インピーダンスZは、 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$ で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

なお、図17(B)は、プロトン解離性のない通常のフラーレン分子を用いた場合（上記の比較例1）の等価回路であり、図中の1aはフラーレン部である。

図18に、実施例1および比較例1におけるペレットについてのインピーダンス測定結果を示す。

これによれば、比較例1においては、複素インピーダンスの周波

数特性 B はおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて実施例 1 の場合 A は、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフーレノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

高周波数側に見られる円弧の X 軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、実施例 1 のペレットにおいては、およそ  $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と計算される。更に、実施例 2 および実施例 3 のペレットについても同様の測定を行ったところ、実施例 1 の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分の X 切片から求められる伝導率は表 1 に示すようにそれぞれ異なる値となった。

表 1 本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）



ペレットの種類	伝導率 (S / cm)
実施例 1	$5 \times 10^{-6}$
実施例 2	$9 \times 10^{-4}$
実施例 3	$2 \times 10^{-5}$

このように、水酸基が $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に置き換わると、ペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりも $\text{OSO}_3\text{H}$ 基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 基のどちらの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の凝集体は、乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

次に、実施例 1 のペレットを用い、上記の複素インピーダンス測定を  $160^\circ\text{C}$  から  $-40^\circ\text{C}$  までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図 19 である。このように、 $160^\circ\text{C}$  から  $-40^\circ\text{C}$  において伝導率が直線的に変化していることがわかる。つまり、この図は、上記温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、本発明に基づくプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に  $160^\circ\text{C}$  といった高温や  $-40^\circ\text{C}$  といった低温においても伝導が可能である。

#### 実施例 1 のポリ水酸化フラーレンの製膜および発電試験

実施例 1 ～ 3 の例えば実施例 1 のポリ水酸化フラーレン（フラーノール）粉末  $0.5\text{ g}$  をテトラヒドロフラン  $1\text{ g}$  中に混合し、超音

波振動器中に10分間投入し、完全に溶解させた。次に、Pt触媒付き電極を作製し、さらに長方形の穴をもつプラスチック製のマスクを触媒側を上にした上記電極の上にのせ、先に作製しておいた上記のフラレノール溶液をたらし、マスクの穴の中で均一に広げる。その後、室温で乾燥させた後、マスクを外した。その上に、同一のPt触媒付き電極を触媒面を下にして重ね、1平方センチメートル当たり約5トンの圧力でプレスし、素子を完成させた。これを図9に示した如き燃料電池セル内に組み込み、片面を水素ガスに、もう片面を大気に開放して、発電試験を行なった。

この結果を図20に示すが、開放電圧は、おおよそ1.2Vを示し、出力特性も非常に良好であった。

#### <実施例4のポリ水酸化フラーレンベレット4Aの製造>

前述した合成法により得られたポリ水酸化フラーレンの粉末70mgをとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。この混合物を直径15mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径15mmのベレットを得た。このベレットは厚みが約300ミクロンであった。これを実施例4のベレット4Aとする。

#### <実施例4のポリ水酸化フラーレンベレット4Bの製造>

同様にポリ水酸化フラーレンの粉末70mgをとり、これと、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の微粉末のディスパージョン(PTFE60%含有)とをPTFEの重量が全体の1%となるように混合し、よく混練した。この混練体を成形して、直径15mmのベレットを得た。このベレットは厚みが約300ミクロンであ

った。これを実施例 4 のペレット 4 B とする。

＜実施例 5 のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成＞

これも同様に、既述した文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末 1 g を 60 ml の発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で 3 日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで 3 回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの 2 : 1 混合液で 2 回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末の FTIR 測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたものの IR スペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。

＜実施例 5 のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレット 5 A の製造＞

このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末 70 mg をとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末 10 mg とを混合し、ジメチルホルムアミド 0.5 ml を加えてよく攪拌した。この混合物を直径 15 mm の円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径 15 mm のペレットを得た。このペレットは厚みが約 300 ミクロンであった。これを実施例 5 のペレット 5 A とする。

＜実施例 5 のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレット 5 B の製造＞

同様に、上記ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末 70

mg をとり、これと、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の微粉末のディスパージョン (PTFE 60% 含有) とを PTFE の重量が全体の 1% となるように混合し、よく混練した。この混練体を成形して、直径 15 mm のペレットを得た。このペレットは厚みが約 300 ミクロンであった。これを実施例 5 のペレット 5 B とする。

＜実施例 6 のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル (部分エステル化) の合成＞

C<sub>70</sub> を約 15% 含む C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> フラーレン混合物 2 g を発煙硫酸 30 ml 中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60℃ に保ちながら 3 日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、このジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで 3 回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの 2:1 混合液で 2 回洗浄した後、40℃ にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末の FT-IR 測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基と OSO<sub>3</sub>H 基を含むフラーレン誘導体の IR スペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると確認できた。

＜実施例 6 のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレット 6 A の製造＞

一部が硫酸水素エステル化されたこのポリ水酸化フラーレンの粉末 70 mg をとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末 10 mg とを混合し、ジメチルホルムアミド 0.5 ml を加えてよく攪拌した。この混合物を直径 15 mm の円形の型に流し込み、減圧下において

溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径15mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを実施例6のペレット6Aとする。

＜実施例6のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレット6Bの製造＞

同様に、一部が硫酸水素エステル化されたポリ水酸化フラーレンの粉末70mgをとり、これと、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の微粉末のディスパージョン（PTFE60%含有）とをPTFEの重量が全体の1%となるように混合し、よく混練した。この混練体を成形して、直径15mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを実施例6のペレット6Bとする。

＜比較例2のフラーレンペレットの製造＞

比較のため、前記実施例で合成原料として用いたフラーレンの粉末90mgをとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。この混合物を直径15mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径15mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを比較例2のペレットとする。

＜比較例3のフラーレンペレットの製造＞

同様に比較のため、前記実施例で合成原料として用いたフラーレンの粉末70mgをとり、これと、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の微粉末のディスパージョン（PTFE60%含有）とをPTFEの重量が全体の1%となるように混合し、よく混練し

た。この混練体を成形して、直径 15 mm のペレットを得た。このペレットは厚みが約 300 ミクロンであった。これを比較例 3 のペレットとする。

#### 実施例 4～6 および比較例 2 のペレット中のプロトン伝導率の測定

実施例 4～6、および比較例 2 のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径 15 mm のアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに 7 MHz から 0.01 Hz までの交流電圧（振幅 0.1 V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気で行った。

インピーダンス測定に関し、上記の実施例 4～6 のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部 1 は、電気的には、図 17

(A) に示すような等価回路を構成しており、抵抗 4 で表されるプロトン伝導部 1 も含めて、第 1 極 2 と第 2 極 3 との間に容量 6、6' を形成している。なお、容量 5 はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗 4 はプロトンの動き難さのパラメータを表す。ここで、測定インピーダンス  $Z$  は、 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$  で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。なお、図 17 (B) はプロトン解離性のない通常のフラーレン分子を用いた場合（上記の比較例 2）の等価回路である。

図 21 に、実施例 4 および比較例 2 におけるペレットについてのインピーダンス測定結果を示す。

これによれば、比較例 2 においては、複素インピーダンスの周波数特性  $D$  はおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導

挙動は一切観測されなかった。それに比べて実施例 4 の場合 C は、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラレノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

高周波数側に見られる円弧の X 軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、実施例 4 のペレットにおいては、おおよそ  $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と計算される。更に、実施例 5 および実施例 6、加えて実施例 4、実施例 5 および実施例 6 のペレットについても同様の測定を行ったところ、実施例 4 の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分の X 切片から求められる伝導率は表 2 に示すようにそれぞれ異なる値となった。

表 2 本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率 (25℃)

ペレットの種類	伝導率 (S/cm)
ペレット 4 A (実施例 4)	$1 \times 10^{-6}$
ペレット 5 A (実施例 5)	$2 \times 10^{-4}$
ペレット 6 A (実施例 6)	$6 \times 10^{-5}$
ペレット 4 B (実施例 4)	$3 \times 10^{-6}$
ペレット 5 B (実施例 5)	$7 \times 10^{-4}$
ペレット 6 B (実施例 6)	$3 \times 10^{-5}$

このように、バインダー種によらず、水酸基がOSO<sub>3</sub>H基に置き換わると、ペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりもOSO<sub>3</sub>H基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、OSO<sub>3</sub>H基のどちらの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の成形体は乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

次に、実施例 4 のペレット 4 A を用い、上記の複素インピーダンス測定を 160℃ から -40℃ までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図 22 である。これによると、160℃ から -40℃ において直線的に変化していることがわかる。つまり、この温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることがわかる。すなわち、本発明の第 2 のプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に 160℃ といった高温や -40℃ と



いった低温においても伝導が可能である。

#### <実施例 7 の炭素クラスター誘導体の製造>

両極に炭素棒を用い、0.05 MPa アルゴン中で 200 アンペアの電流値においてアーク放電を行い、カーボン粉末 1 g を得た。これを 60 % 発煙硫酸 100 ml と混合し、窒素気流中で 60 °C に 3 日間保持した。加熱にはウォーターバスを用いた。反応後、反応溶液を 500 ml の純水中へ少量ずつ滴下し、この水溶液から遠心分離法により固形分を分離した。この固形分は、無水ジエチルエーテルで数回洗浄し、減圧中 40 °C で 5 時間乾燥させた。乾燥終了後、粉末を 10 ml のテトラヒドロフランに溶かし、不溶成分をろ過により取り除いた後、溶媒を減圧で蒸発させ、再び固形分を得た。この固形分 50 mg を取り、約 5 トン /  $\text{cm}^2$  の圧力で直径 15 mm の円形のペレットを作成した。このペレットを実施例 7 のペレットとする。

#### 実施例 7 のペレットのプロトン伝導率の測定

このペレットの交流インピーダンスの測定を前記と同様にして乾燥空気中にて行った結果、7 MHz 以下の周波数領域において、イオン伝導に起因するインピーダンス挙動を確認した。その円弧の直径より、この実施例 7 のペレットの伝導率は、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$  と計算された。

#### <実施例 8 の炭素クラスター誘導体の製造>

両極に炭素棒を用い、0.05 MPa アルゴン中で 200 アンペアの電流値においてアーク放電を行い、カーボン粉末 1 g を得た。この粉末をトルエンに溶解し、不溶成分をろ過により取り除いた後、溶媒を減圧で蒸発させ、再び粉末を得た。この粉末を 60 % 発煙硫

酸 1 0 0 m l と混合し、窒素気流中で 6 0 °C に 3 日間保持した。加熱にはウォーターバスを用いた。反応後、反応溶液を 5 0 0 m l の純水中へ少量づつ滴下し、この水溶液から遠心分離法により固形分を分離した。この固形分は、無水ジエチルエーテルで数回洗浄し、減圧中 4 0 °C で 5 時間乾燥させた。得られた固形分 5 0 m g を取り、約 5 トン / c m<sup>2</sup> の圧力で直径 1 5 m m の円形のペレットを作成した。このペレットを実施例 8 のペレットとする。

#### 実施例 8 のペレットのプロトン伝導率の測定

このペレットの交流インピーダンスの測定を前記と同様にして乾燥空気中にて行なった結果、7 M H z 以下の周波数領域において、イオン伝導に起因するインピーダンス挙動を確認した。その円弧の直径より、この実施例 8 のペレットの伝導率は、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$  と計算された。

アーク放電法で得られた上記のカーボン粉末の主成分は、フラーレン構造のごとき閉じた構造をもたず、少なくとも一部に開放端をもつような炭素クラスター分子である。ただし、若干含まれているグラファイト構造に近い良好な電子伝導性を持つものについてはイオン伝導体としての働きを阻害するので、実施例 7 においては酸処理後に、実施例 8 においてはアーク放電直後にそれぞれ除去し、交流インピーダンス法によってペレットが電子伝導性をもたないことが確認できた。図 2 3 に、アーク放電により得られたカーボン粉末の T O F - M S スペクトルを示す。このように大部分が質量数 5 5 0 0 以下のものであり、これは炭素数 5 0 0 以下に相当する。この炭素 - 炭素結合距離は最大でも 2 Å を超えないので、ここに含まれる炭素クラスターは最大でも 1 0 0 n m を超えることはない。

次に、炭素質材料としてチューブ状炭素質を用いた実施例について説明する。

#### <ポリ水酸化SWCNTの合成1>

まず、精製したSWCNTを用意し、これをフッ素ガス中にて250℃で10時間焼成し、フッ化SWCNTを得た。さらにこれを純水中に投じ、激しく攪拌しながら100℃で3日間還流した。これにより、フッ素原子が水酸基に置換され、ポリ水酸化SWCNTを合成することができた。これを実施例9の材料とする。

#### <ポリ硫酸水素化SWCNTの合成>

実施例9と同様にして製造したポリ水酸化SWCNTを更に発煙硫酸中にて60℃で3日間反応させ、ポリ硫酸水素化SWCNTを得た。これを実施例10の材料とする。

#### <ポリ水酸化SWCNTの合成2>

まず、精製したSWCNTを用意し、これを酸素プラズマ中で処理し、その後、チャンバー内の雰囲気水を水素に置換し、続けて水素プラズマ処理を行うことにより、ポリ水酸化SWCNTを得ることができた。これを実施例11の材料とする。

#### <サンプルフィルムの製造>

前記3つの材料をそれぞれ水に分散させ、これらの分散液を0.2マイクロメートル孔のろ紙の上にそれぞれ吸引ろ過し、ろ紙上にフィルムを堆積させた。なお、分散液量は、このフィルムの膜厚が100ミクロンとなるように調節した。

ろ紙上へ堆積したフィルムは容易にはがすことが可能であった。こうして得られたフィルムを実施例9、実施例10、実施例11のフィルムとする。また、実施例10の材料とポリ硫酸水素化フラー

レンとを重量比 1 : 1 で混合したものを同様にフィルム化した。このフィルムを実施例 12 のフィルムとする。更に、置換基付加処理を行っていない SWCNT を同様にフィルム化した。このフィルムを比較例 4 のフィルムとする。

#### <プロトン伝導率測定>

実施例 9 ~ 12 および比較例 4 の各フィルムの伝導率を測定するために、個々のフィルムの両面をアルミニウム箔ではさみ、それを直径 15 mm の円盤状にくりぬいた。この円盤を電極ではさみ、これに 7 MHz から 0.01 Hz までの交流電圧（振幅 0.1 V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを乾燥雰囲気下で測定した。

まず、比較例 4 のフィルムの測定結果であるが、複素インピーダンスは低い抵抗値（数  $\Omega$  程度）で固定され、周波数変化は見られなかった。これは SWCNT の電子伝導性が高いためで、比較例 4 のフィルムはイオン伝導体としては使用できないことが分った。

次に、各実施例のフィルムの測定結果であるが、代表としてまず実施例 10 のフィルムの複素インピーダンスの測定結果を図 24 に示す。これによると、高周波数部分に幾分偏平ではあるがきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、フィルムの内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくとつれてアルミ電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミ電極側における荷電粒子は電子であるから、フィルム内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以

外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフィルムの構成材料から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。なお、残りの実施例 9、11、12 の各フィルムについても、円弧の大きさに差があるものの何れも同様の挙動を示し、どれもプロトン伝導体として機能していることが分った。

なお、複素インピーダンスの測定に関し、前記フィルムからなるプロトン伝導部 1 は、電気的には図 17 に示すような等価回路を構成しており、抵抗 4 及びプロトン伝導部 1 も含めて、第 1 極 2 と第 2 極 3 との間に容量 6 を形成している。なお、容量 6 はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表わし、抵抗 4 はプロトンの動き難さのパラメータを表わす。ここで測定インピーダンス  $Z$  は  $Z = R e (Z) + i - I m (Z)$  で表わされ、プロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

高周波数側に見られる円弧の X 軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができる。実施例 10 のフィルムの伝導率は、およそ  $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  と計算された。他の実施例のフィルムの伝導率は表 3 に示すようにそれぞれ異なる値となった。

表 3 本発明におけるプロトン伝導体フィルムの伝導率 (25℃)

フィルムの種類	伝導率 (S/cm)
実施例 9	$2 \times 10^{-7}$
実施例 10	$2 \times 10^{-5}$
実施例 11	$7 \times 10^{-8}$
実施例 12	$3 \times 10^{-4}$

表 3 に明らかなように、チューブ状炭素質に導入する水酸基が  $\text{OSO}_3\text{H}$  基に置き換えられると、フィルム内部のプロトン伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりも  $\text{OSO}_3\text{H}$  基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。が、水酸基、 $\text{OSO}_3\text{H}$  基のどちらであっても、これらの基をそれぞれ導入したチューブ状炭素質誘導体からなる凝集体は、乾燥雰囲気中においても常温下でプロトン伝導が可能であることが分った。

## 請 求 の 範 囲

1. 炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されていることを特徴とするプロトン伝導体。
2. 前記プロトン解離性の基を介してプロトンが移動することを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。
3. イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。
4. 前記炭素質材料が炭素原子の集合体である炭素クラスターを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。
5. 前記炭素クラスターがフラーレン分子であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のプロトン伝導体。
6. 前記炭素クラスターがフラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つ構造を有することを特徴とする請求の範囲第4項記載のプロトン伝導体。
7. 前記炭素クラスターがチューブ状炭素質であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のプロトン伝導体。
8. 前記炭素クラスターがダイヤモンド構造を有するものを含むことを特徴とする請求の範囲第4項記載のプロトン伝導体。
9. 前記炭素質材料が炭素クラスターが結合したものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。
10. 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$  ( $X$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、 $H$ は水素原子である。)であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。

11. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$ （ $O$ は酸素原子である。また、 $Y$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。）であることを特徴とする請求の範囲第10項記載のプロトン伝導体。

12. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OP(O)(OH)_3$ のいずれかより選ばれる基であることを特徴とする請求の範囲第11項記載のプロトン伝導体。

13. 前記炭素質材料に、プロトン解離性の基と、電子吸引基とが導入されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。

14. 前記電子吸引基が少なくともニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基又はハロゲン原子のいずれかを含むことを特徴とする請求の範囲第13項記載のプロトン伝導体。

15. 実質的にプロトン解離性の基が導入された炭素質材料のみからなることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。

16. プロトン解離性の基が導入された炭素質材料と高分子材料を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導体。

17. 前記高分子材料が電子伝導性を示さない材料であることを特徴とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導体。

18. 前記高分子材料が、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導体。

19. 前記高分子材料の含有量が50重量%以下であることを特



徴とする請求の範囲第 1 6 項記載のプロトン伝導体。

2 0 . 前記高分子材料がポリテトラフルオロエチレンであり、その含有量が 3 重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 6 項記載のプロトン伝導体。

2 1 . 厚さ 3 0 0  $\mu$ m 以下の薄膜とされていることを特徴とする請求の範囲第 1 6 項記載のプロトン伝導体。

2 2 . 炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

2 3 . ハロゲン化又は非ハロゲン化炭素質材料を原料とし、これを加水分解、プラズマ処理、又は酸処理することにより、炭素質材料を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入することを特徴とする請求の範囲第 2 2 項記載のプロトン伝導体の製造方法。

2 4 . 前記炭素質材料が炭素原子の集合体である炭素クラスターを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第 2 2 項記載のプロトン伝導体の製造方法。

2 5 . 前記炭素クラスターがフラーレン分子であることを特徴とする請求の範囲第 2 4 項記載のプロトン伝導体の製造方法。

2 6 . 前記炭素クラスターがフラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つ構造を有することを特徴とする請求の範囲第 2 4 項記載のプロトン伝導体の製造方法。

2 7 . 前記炭素クラスターがチューブ状炭素質であることを特徴とする請求の範囲第 2 4 項記載のプロトン伝導体の製造方法。

2 8 . プロトン解離性の基を導入させた前記チューブ状炭素質を液体中に分散させ、ろ過プロセスによりフィルム状とすることを特徴とする請求の範囲第 2 7 項に記載のプロトン伝導体の製造方法。

29. 前記炭素クラスターがダイヤモンド構造を有するものを含むことを特徴とする請求の範囲第24項記載のプロトン伝導体の製造方法。

30. 前記炭素質材料が炭素クラスターが結合したものであることを特徴とする請求の範囲第22項記載のプロトン伝導体の製造方法。

31. 炭素系電極のアーク放電により炭素クラスターを含む炭素質材料を得、これを酸処理することにより炭素クラスターを構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入することを特徴とする請求の範囲第22項記載のプロトン伝導体の製造方法。

32. 炭素質材料にプロトン解離性の基を導入する工程と、プロトン解離性の基が導入された炭素質材料を所望の形状に加圧成形する工程とを有することを特徴とする請求の範囲第22項記載のプロトン伝導体の製造方法。

33. 前記加圧成形する工程において、実質的にプロトン解離性の基が導入された炭素質材料のみを膜状又はベレット状に成形することを特徴とする請求の範囲第32項記載のプロトン伝導体の製造方法。

34. 前記加圧成形する工程において、プロトン解離性の基が導入された炭素質材料に高分子材料を混合し、膜状又はベレット状に成形することを特徴とする請求の範囲第32項記載のプロトン伝導体の製造方法。

35. 前記高分子材料が、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第34項記載のプロトン伝導体の製

造方法。

36. 前記高分子材料の含有量が50重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第34項記載のプロトン伝導体の製造方法。

37. 前記高分子材料がポリテトラフルオロエチレンであり、その含有量が3重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第34項記載のプロトン伝導体の製造方法。

38. 厚さ300 $\mu$ m以下の薄膜とすることを特徴とする請求の範囲第34項記載のプロトン伝導体の製造方法。

39. 第1極と、第2極と、これら両極間に挟持されたプロトン伝導体からなり、

前記プロトン伝導体が、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるプロトン伝導体を含むことを特徴とする電気化学デバイス。

40. 上記プロトン伝導体のイオン伝導性が電子伝導性よりも大であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

41. 前記炭素質材料が炭素原子の集合体である炭素クラスターを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

42. 前記炭素クラスターがフラーレン分子であることを特徴とする請求の範囲第41項記載の電気化学デバイス。

43. 前記炭素クラスターがフラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つ構造を有することを特徴とする請求の範囲第41項記載の電気化学デバイス。

44. 前記炭素クラスターがチューブ状炭素質であることを特徴

とする請求の範囲第41項記載の電気化学デバイス。

45. 前記炭素クラスターがダイヤモンド構造を有するものを含むことを特徴とする請求の範囲第41項記載の電気化学デバイス。

46. 前記炭素質材料が炭素クラスターが結合したものであることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

47. 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$  ( $X$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、 $H$ は水素原子である。)であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

48. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$  ( $O$ は酸素原子である。また、 $Y$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。)であることを特徴とする請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

49. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_3$ のいずれかより選ばれる基であることを特徴とする請求の範囲第48項記載の電気化学デバイス。

50. 前記炭素質材料に、プロトン解離性の基と、電子吸引基とが導入されていることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

51. 前記電子吸引基が少なくともニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基又はハロゲン原子のいずれかを含むことを特徴とする請求の範囲第50項記載の電気化学デバイス。

52. 前記プロトン伝導体は、実質的にプロトン解離性の基が導入された炭素質材料のみからなることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

53. 前記プロトン伝導体は、プロトン解離性の基が導入された炭素質材料と高分子材料を含有することを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

54. 前記高分子材料が電子伝導性を示さない材料であることを特徴とする請求の範囲第53項記載の電気化学デバイス。

55. 前記高分子材料が、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第53項記載の電気化学デバイス。

56. 前記高分子材料の含有量が50重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第53項記載の電気化学デバイス。

57. 前記高分子材料がポリテトラフルオロエチレンであり、その含有量が3重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第53項記載の電気化学デバイス。

58. 前記プロトン伝導体が厚さ300 $\mu$ m以下の薄膜とされていることを特徴とする請求の範囲第53項記載の電気化学デバイス。

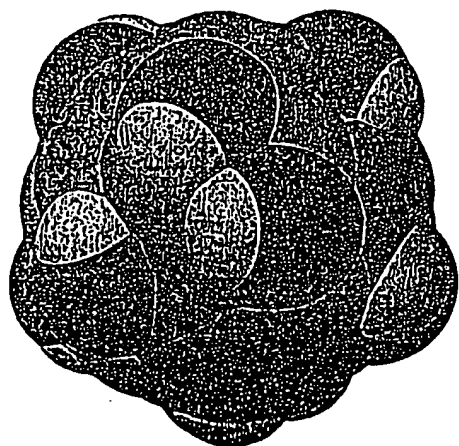
59. 前記第1極及び／又は第2極がガス電極であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

60. 前記第1極及び／又は第2極が活物質を含む電極であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

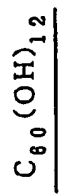
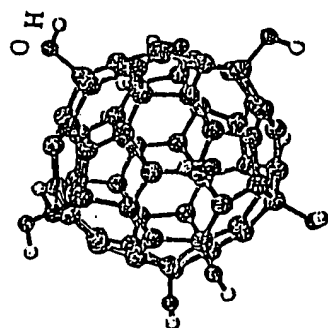
61. 燃料電池であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

62. 空気電池であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の電気化学デバイス。

1/21



**FIG.1B**



**FIG.1A**

2/21

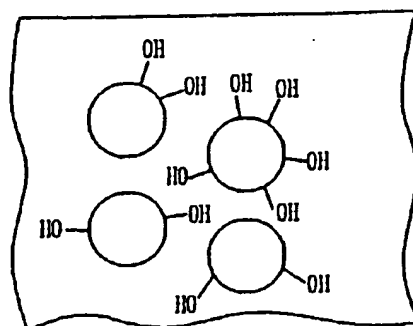


FIG.2A

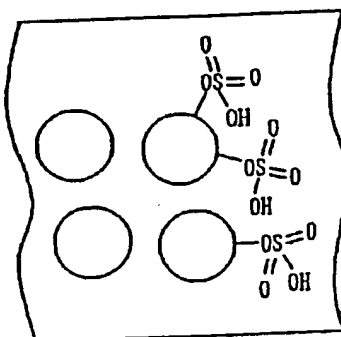


FIG.2B

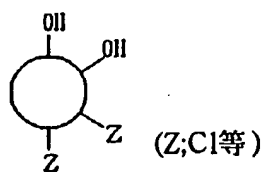
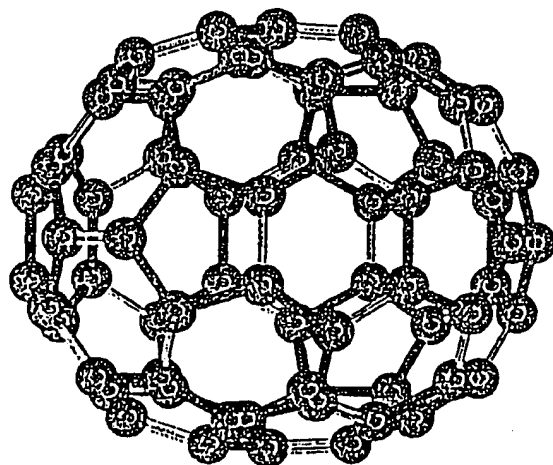


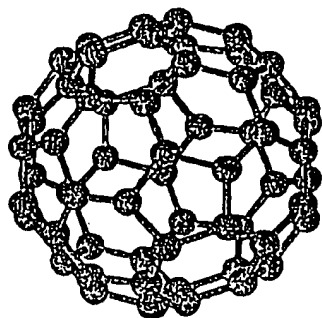
FIG.2C

3/21



C<sub>70</sub>

FIG.3B



C<sub>60</sub>

FIG.3A



4/21

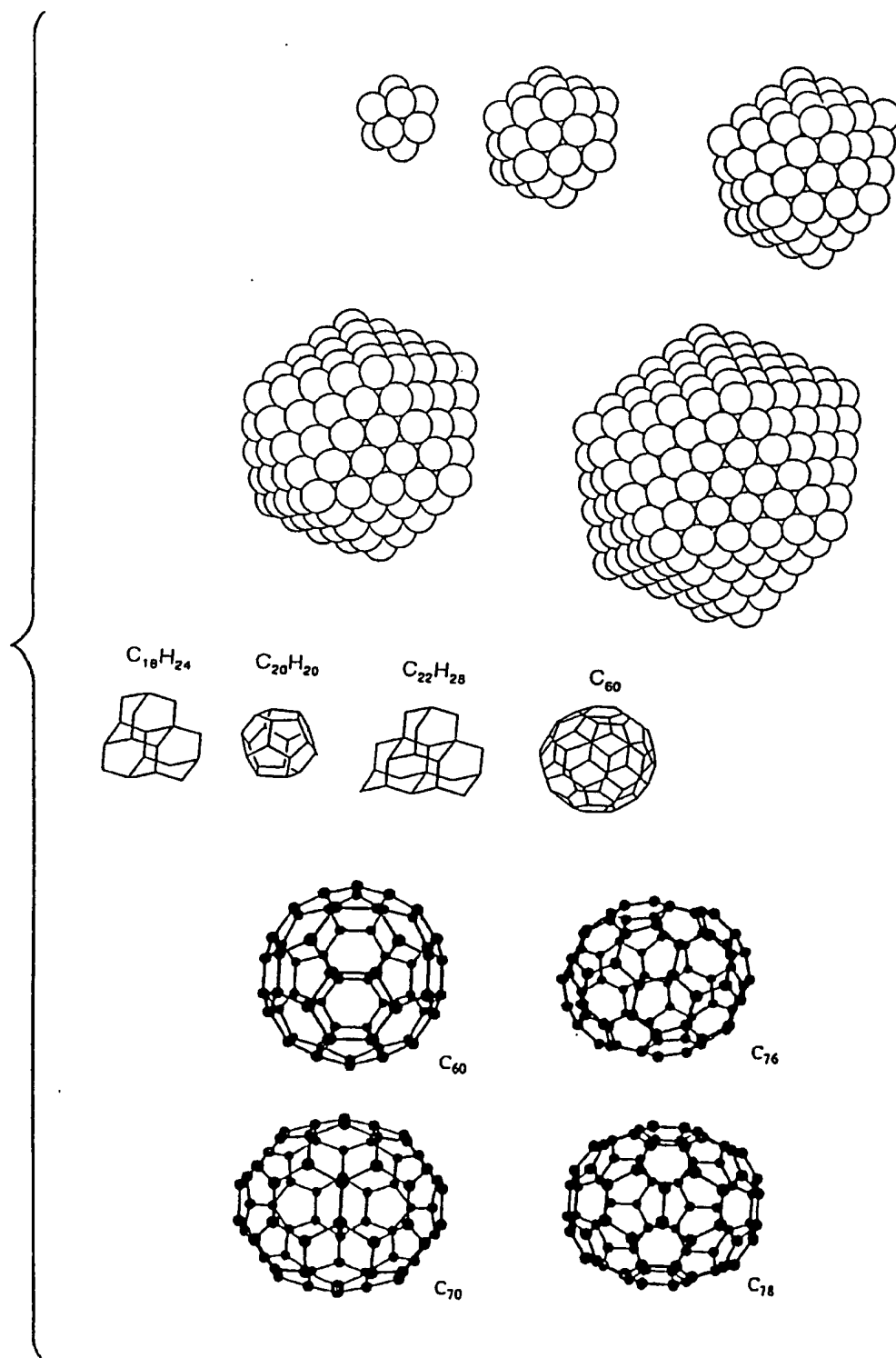


FIG.4

5/21

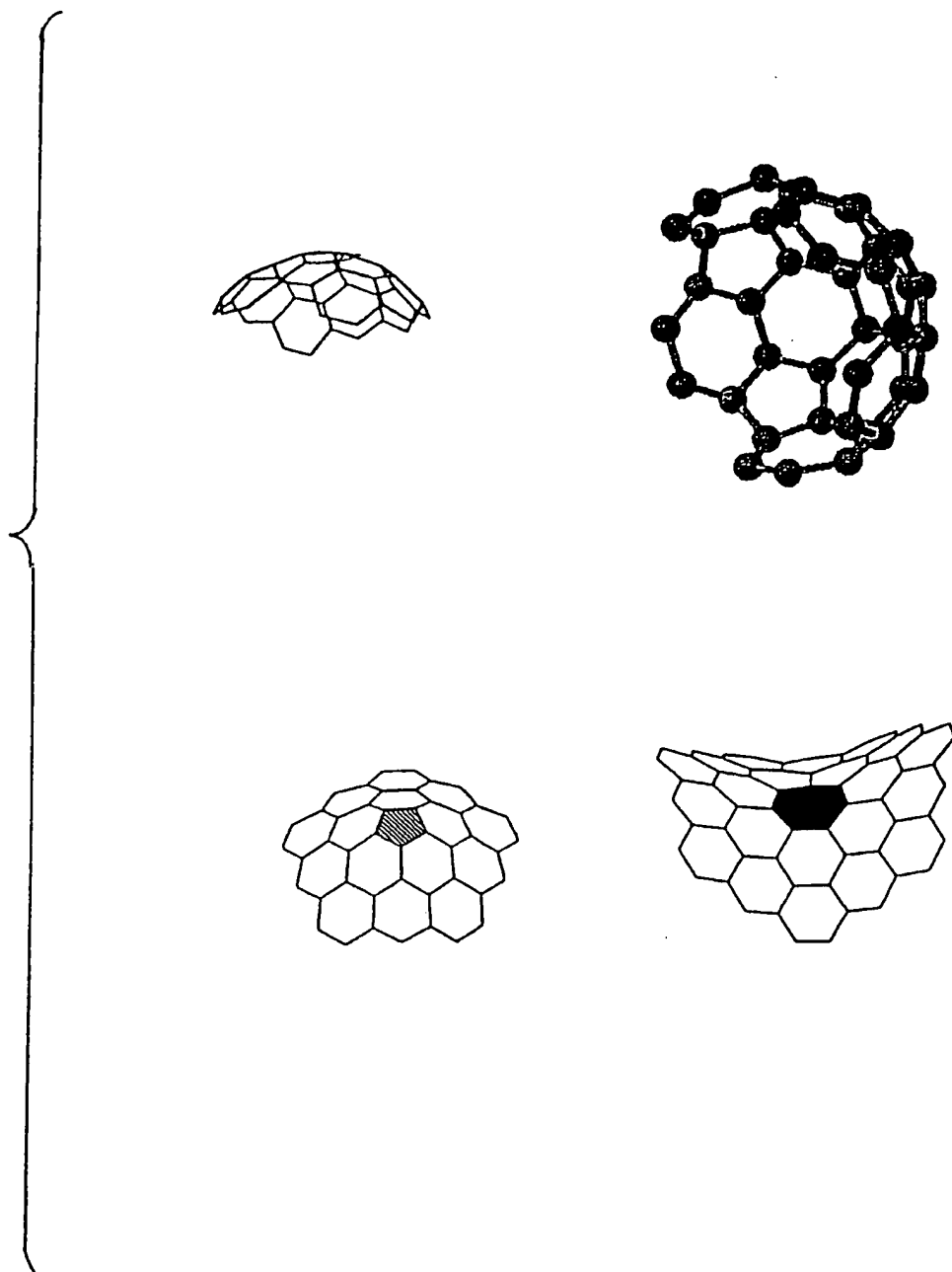


FIG.5

6/21

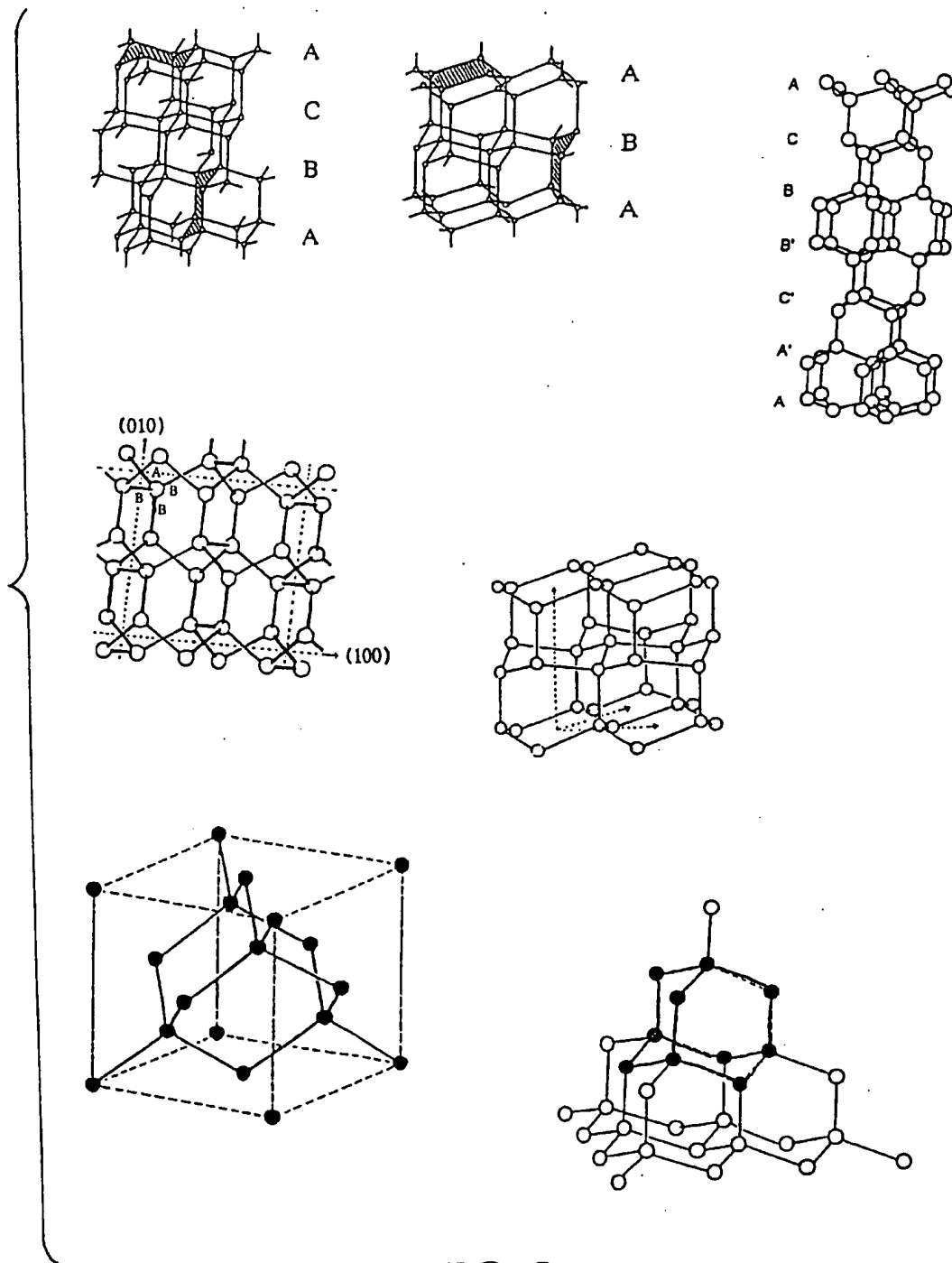


FIG.6



8/21

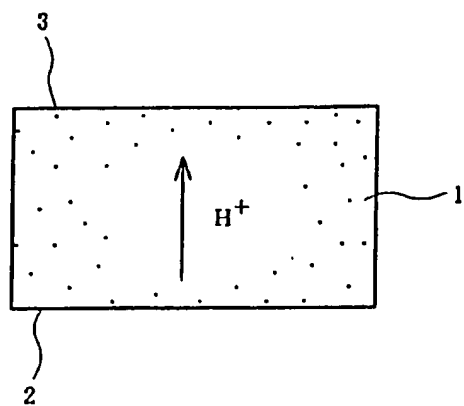


FIG.8

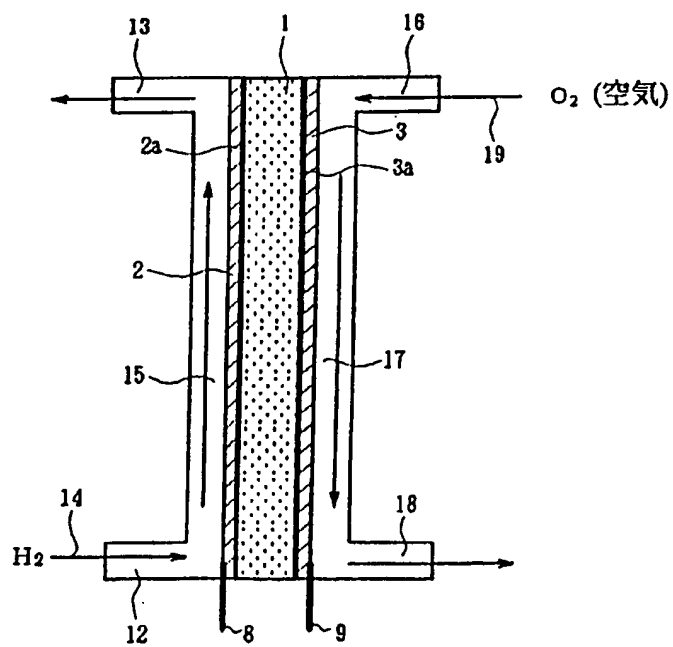


FIG.9

9/21

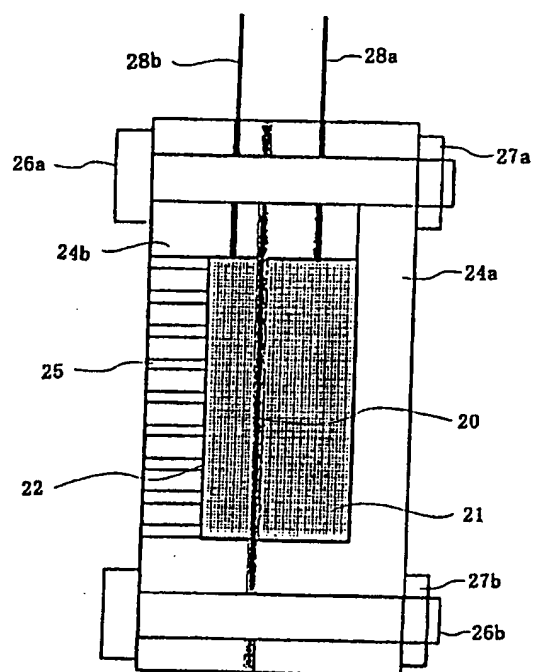


FIG.10

10/21

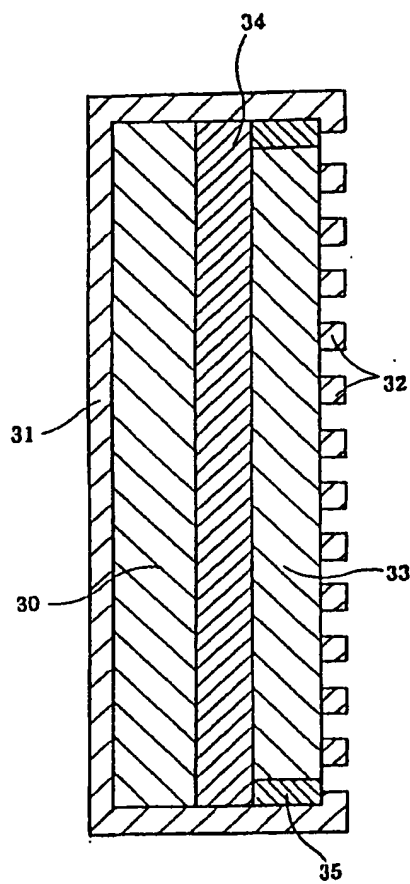


FIG.11

11/21

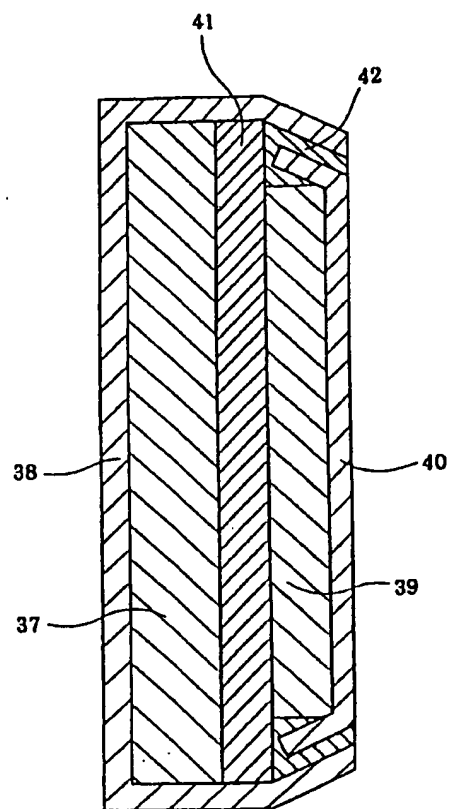
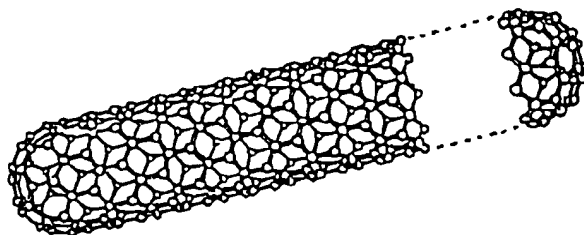


FIG.12



12/21

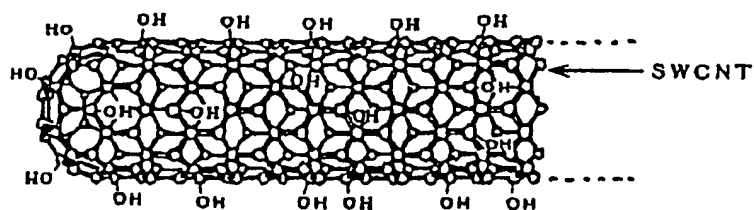
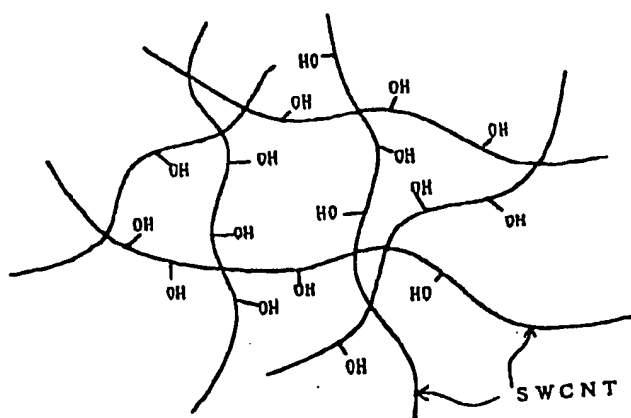


**FIG.13A**



**FIG.13B**

13/21

**FIG.14****FIG.15**

14/21

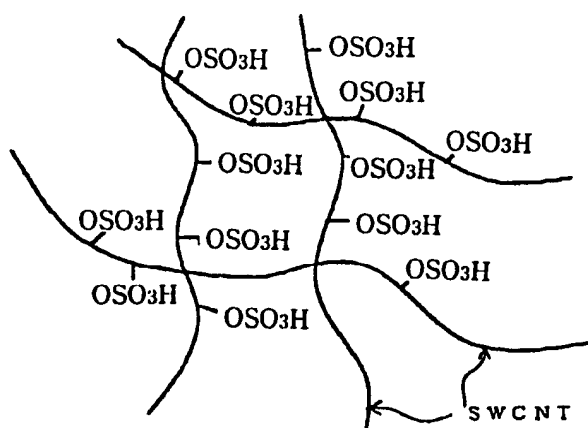


FIG.16

15/21

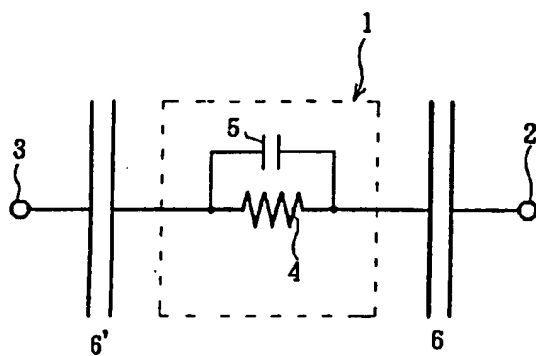


FIG.17A

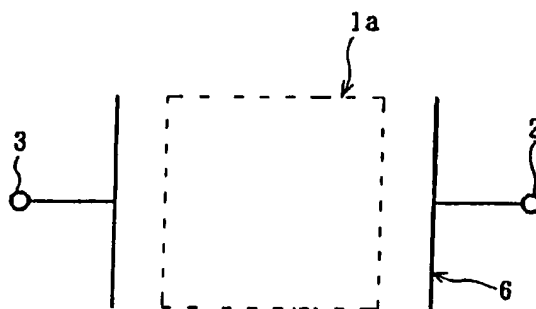


FIG.17B

16/21

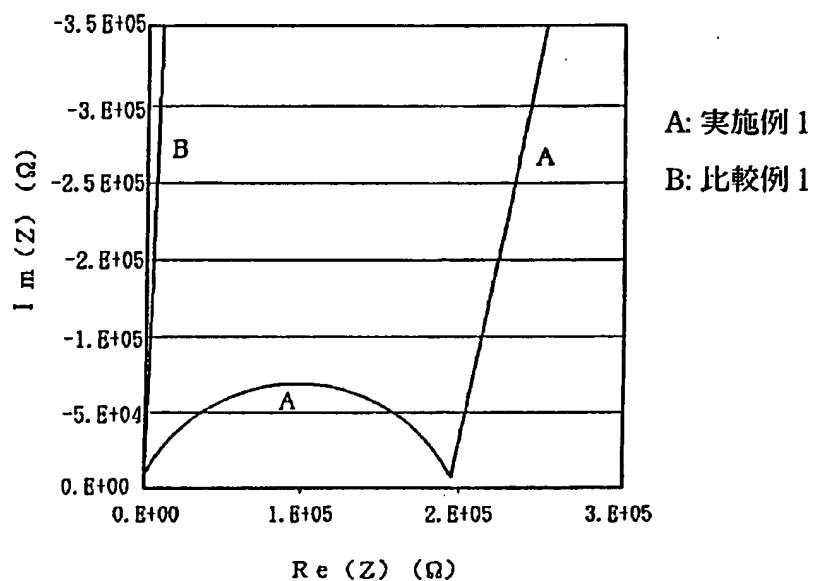


FIG.18

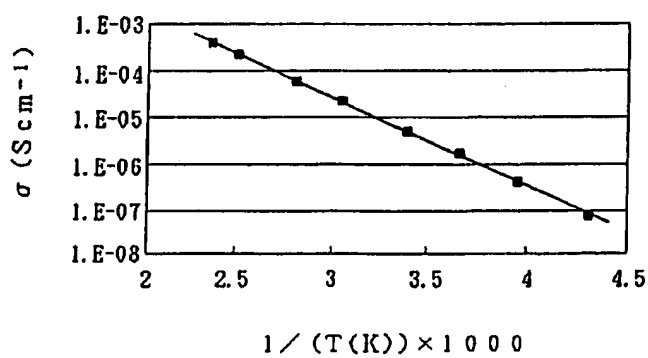
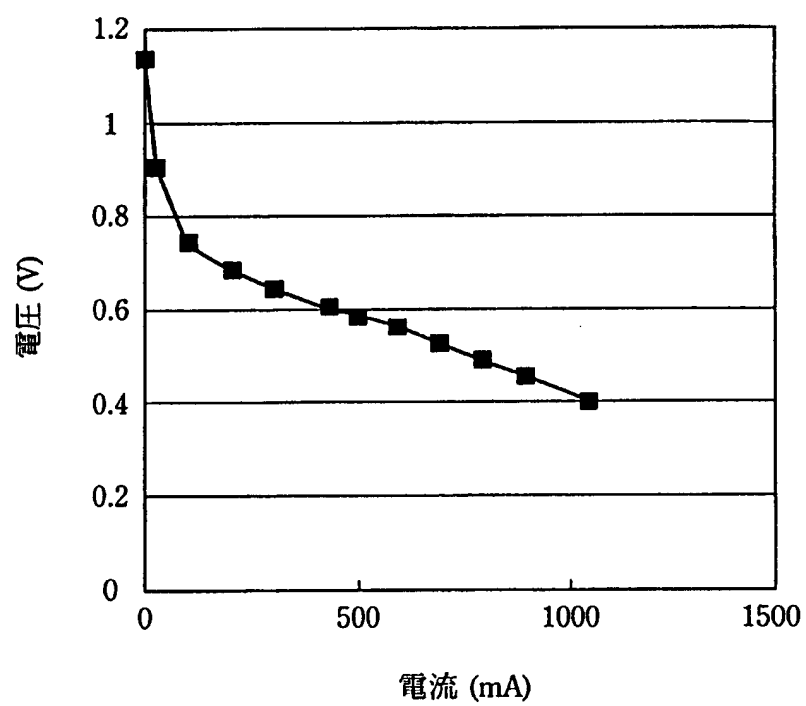


FIG.19

17/21

**FIG.20**

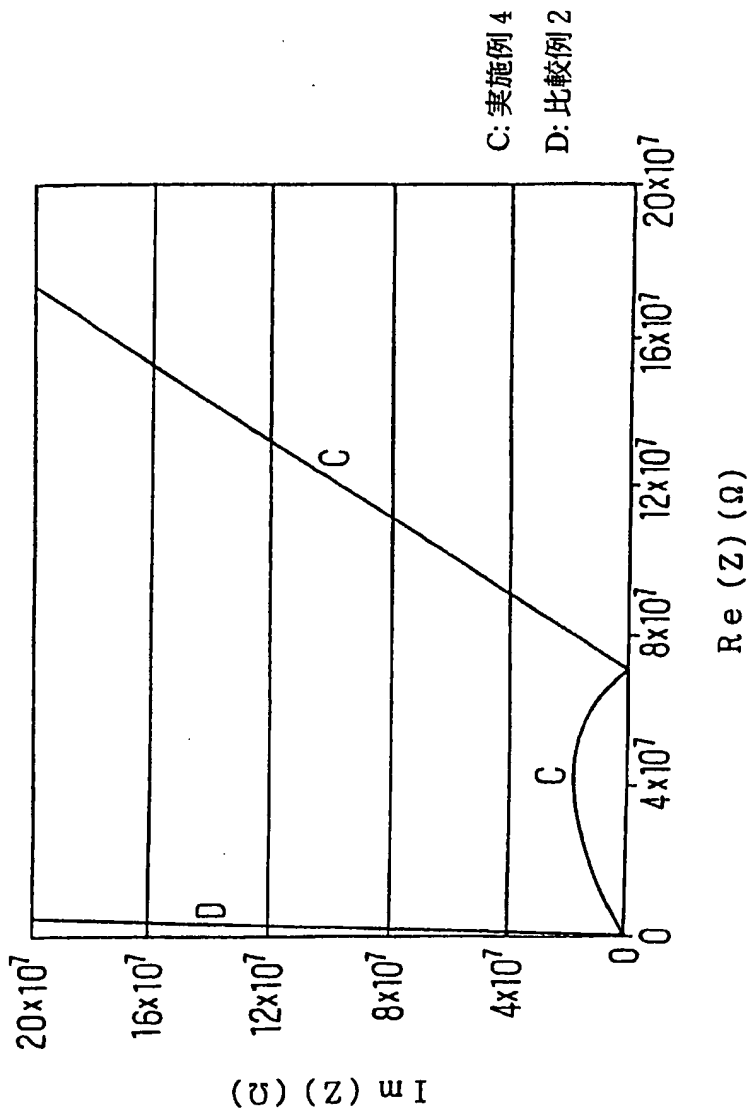


FIG.21

19/21

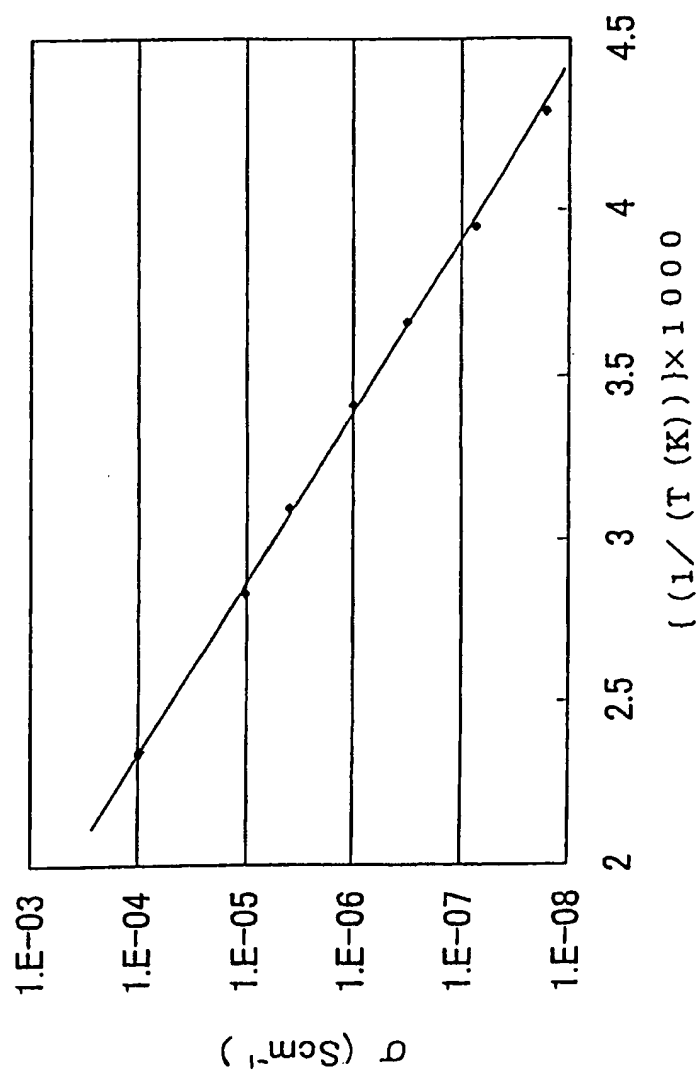


FIG.22



20/21

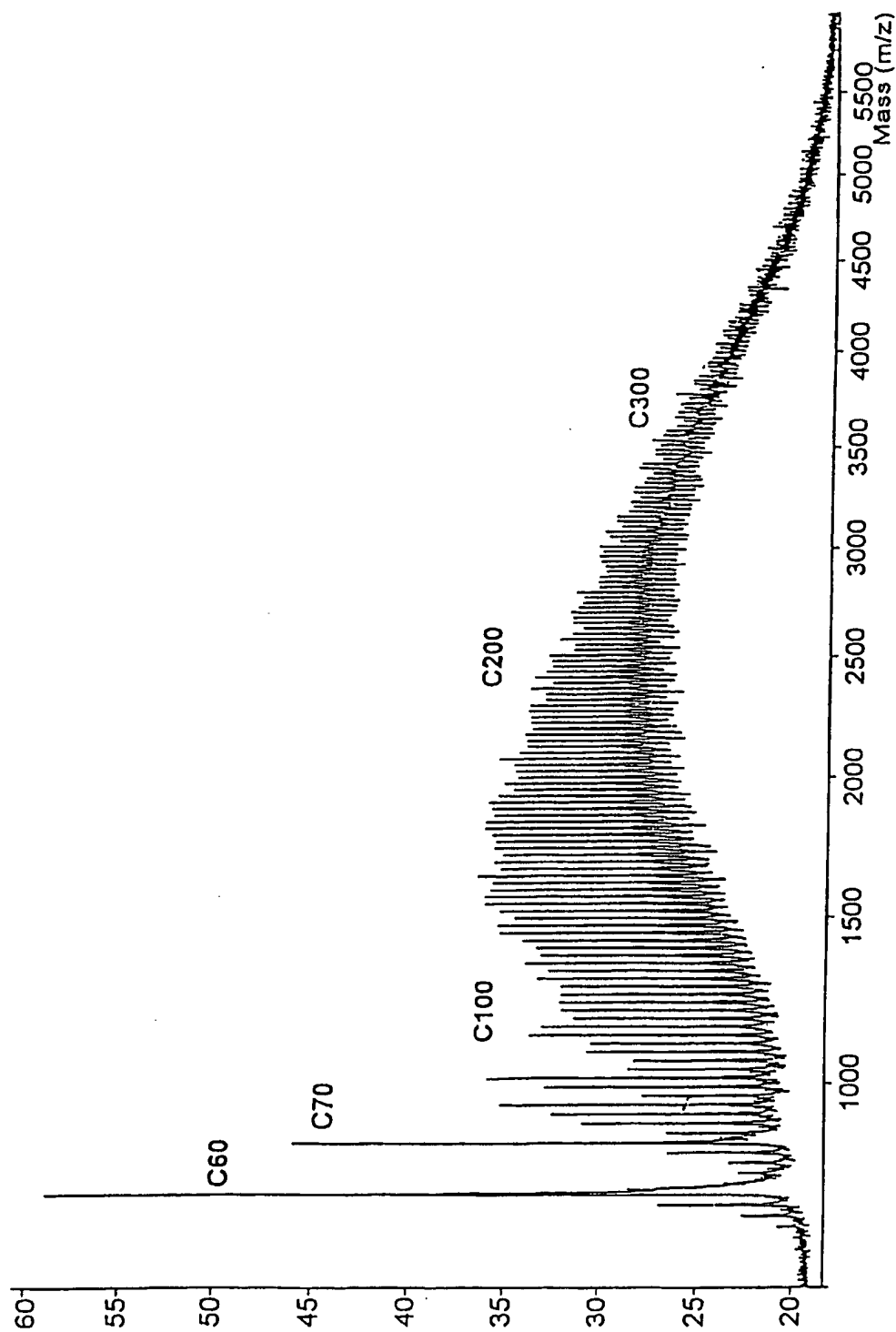


FIG.23

21/21

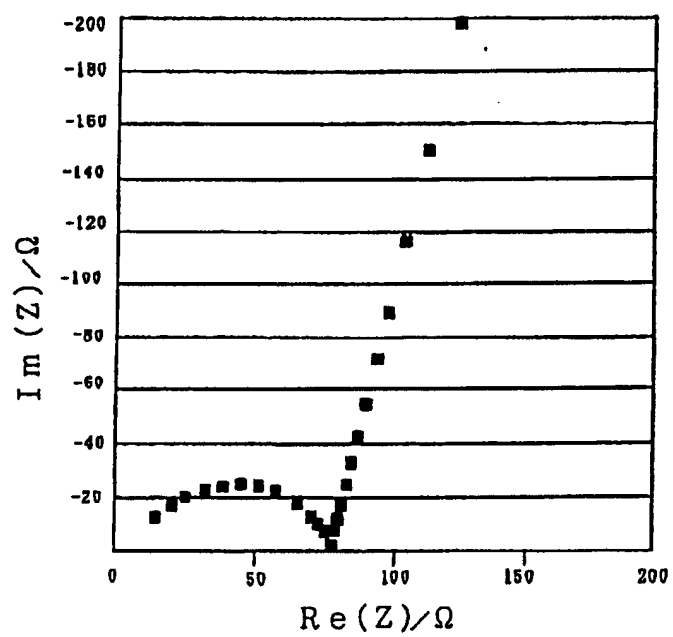


FIG.24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04864

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, H01M 8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, H01M 8/02, C01B31/00, C07C35/44,  
C07C305/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS  
DIALOG (WPI/L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-167712, A (Agency of Industrial Science and Technology & Koa Oil Company Ltd.), 19 July, 1991 (19.07.91), Claims; page 1, lower right column, line 11 to page 4, lower left column, line 12 (Family: none)	1-4, 10-12, 15, 22-24, 32-33, 39-41, 47-49, 52, 60 5-9, 13-14, 16-21, 25-31, 34-38, 42-46, 50-51, 53-59, 61-62
A		
E, A	JP, 2000-256007, A (JSR Corporation), 19 September, 2000 (19.09.00) (Family: none)	1-62

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 October, 2000 (17.10.00)Date of mailing of the international search report  
31 October, 2000 (31.10.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, H01M 8/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/06, H01M 8/02, C01B31/00, C07C35/44,  
C07C305/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS  
DIALOG (WPI/L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A	JP, 3-167712, A (工業技術院&興亜石油株式会社), 19. 7月. 1991 (19. 07. 91), 特許請求の範囲、及 び、第1頁右下欄第11行~第4頁左下欄第12行 (ファミリーな し)	1-4, 10-12, 15 , 22-24, 32- 33, 39-41, 47- 49, 52, 60 5-9, 13-14, 16 -21, 25-31, 34 -38, 42-46, 50 -51, 53-59, 61 -62

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 10. 00

国際調査報告の発送日

31.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	J P, 2000-256007, A (ジェイエスアール株式会 社), 19. 9月. 2000 (19. 09. 00) (ファミリーな し)	1-62